

ELECTROLYTIC CAPACITOR

Patent number: JP11067600
Publication date: 1999-03-09
Inventor: TAMAMITSU KENJI; OZAWA TADASHI
Applicant: NIPPON CHEMICON
Classification:
- international: H01G9/008; H01G9/035; H01G9/04
- european:
Application number: JP19970243337 19970825
Priority number(s): JP19970243337 19970825

Report a data error here

Abstract of JP11067600

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the generation of a liquid leakage from the cathode part of an electrolytic capacitor by a method wherein a film consisting of a metal nitride film or a metal film is formed on the surface of a cathode electrode foil and at the same time, an insulating layer consisting of an anode oxide film layer is formed on the surface of a cathode lead-out means.
SOLUTION: As an anode foil 2, one obtainable by a method, wherein an aluminium foil of a purity of 99 % or higher is etched to be subjected to surface enlarging treatment of the foil and thereafter, a chemical formation treatment is performed on the foil and an anode oxide film layer is formed on the surface of the foil, is used. As a cathode foil 3, one obtainable by etching an aluminium foil of a purity of 99 % or higher is used and a film consisting of a metal nitride film or a metal film is formed on one part of the surface of the foil 3 or the whole surface of the foil 3. Moreover, an insulating layer is formed on one part of the surface of a lead wire 5 or the whole surface of the wire 5. Such a capacitor element 1 is impregnated with an electrolyte for electrolyte capacitor drive use. As the electrolyte, an electrolyte obtainable by a method, wherein salt, which contains a γ -butyrolactone and an ethylene glycol as its main solvent, contains an acid conjugate base as its anion component and contains a quaternized cyclic amidinium as its cation component, is dissolved and moreover, an oxidizing reagent is added to the dissolved salt, is used.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-67600

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月9日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
H 0 1 G	9/008	H 0 1 G 9/04 3 5 8
	9/035	3 4 0
	9/04	3 4 0 9/02 3 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-243337

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月25日

(71) 出願人 000228578

日本ケミコン株式会社

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

(72) 発明者 玉光 賢次

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

日本ケミコン株式会社内

(72) 発明者 小澤 正

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

日本ケミコン株式会社内

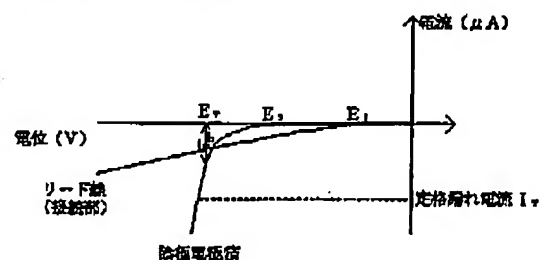
(54) 【発明の名称】 電解コンデンサ

(57) 【要約】

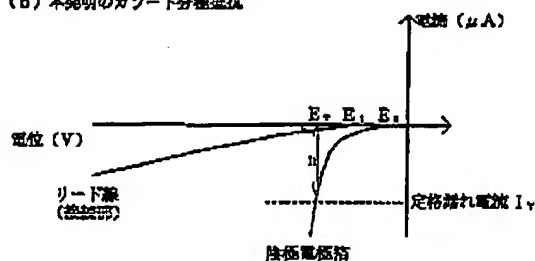
【課題】 環状アミジン化合物の四級塩を電解液に用いた電解コンデンサにおいて、陰極部からの液出を防止する。

【解決手段】 表面に酸化皮膜などからなる絶縁層を形成した陰極引出し手段と、表面に窒化チタンなどからなる皮膜を形成した陰極電極箔を備えたコンデンサ素子に、環状アミジン化合物の四級塩と酸化剤とを含む電解液を含浸することによって、電気化学的特性の制御を行い、液出を防ぐ。

(a) 従来例のカソード分極抵抗



(b) 本発明のカソード分極抵抗



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極引出し手段を備えた陽極電極箱と、表面の一部又は全部に絶縁層を形成した陰極引出し手段を備えるとともに表面の一部又は全部に金属窒化物又は金属からなる皮膜を形成した陰極電極箱とを、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子に環状アミジン化合物の四級塩と酸化剤とを含む電解液を含浸して外装ケースに収納した電解コンデンサ。

【請求項2】 請求項1において、陰極引出し手段の表面の一部又は全部に形成する絶縁層が、酸化アルミニウムからなる陽極酸化皮膜層である電解コンデンサ。

【請求項3】 請求項1において、金属窒化物が、窒化チタン、窒化ジルコニウム、窒化タンタル、窒化ニオブであり、金属がチタン、ジルコニウム、タンタル、ニオブである電解コンデンサ。

【請求項4】 請求項1において、酸化剤が、ニトロ化合物である電解コンデンサ。

【請求項5】 請求項1において、陰極引出し手段が、アルミニウムからなる丸棒部と平板状の接続部とを含むとともに、前記絶縁層が少なくとも丸棒部の表面のほぼ全部を覆っている電解コンデンサ。

【請求項6】 請求項1において、陽極引出し手段が、アルミニウムからなる丸棒部と平板状の接続部とを含むとともに、酸化アルミニウムからなる絶縁層が少なくとも丸棒部の表面のほぼ全部を覆っている電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は電解コンデンサ、特に電解液として、四級化環状アミジニウムイオンをカチオン成分に用いた電解コンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】電解コンデンサは、一般的には図1に示すような構造からなる。すなわち、帯状の高純度のアルミニウム箔に、化学的あるいは電気化学的にエッチング処理を施して、アルミニウム箔表面を拡大させるとともに、このアルミニウム箔をホウ酸アンモニウム水溶液等の化成液中にて化成処理して表面に酸化皮膜層を形成させた陽極電極箱2と、エッチング処理のみを施した高純度のアルミニウム箔からなる陰極電極箱3とを、マニラ紙等からなるセパレータ11を介して巻回してコンデンサ素子1を形成する。そして、このコンデンサ素子1は、電解コンデンサ駆動用の電解液を含浸した後、アルミニウム等からなる有底筒状の外装ケース10に収納する。外装ケース10の開口部には弾性ゴムからなる封口体9を装着し、絞り加工により外装ケース10を密封している。

【0003】陽極電極箱2、陰極電極箱3には、図2に示すように、それぞれ両極の電極を外部に引き出すた

(2)

特開平11-87600

2

めの電極引出し手段であるリード線4、5がステッチ、超音波溶接等の手段により接続されている。それぞれの電極引出し手段であるリード線4、5は、アルミニウムからなる丸棒部6と、両極電極箱2、3に当接する接続部7からなり、さらに丸棒部6の先端には、半田付け可能な金属からなる外部接続部8が溶接等の手段で固着されている。

【0004】コンデンサ素子1に含浸される電解コンデンサ駆動用の電解液には、使用される電解コンデンサの性能によって種々のものが知られており、その中でγ-ブチロラクトンを主溶媒とし、溶質としてテトラアルキルアンモニウムイオン、又はテトラアルキルホスホニウムイオンをカチオン成分とし、酸の共役塩基をアニオン成分とした塩、いわゆる第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩を溶解させたものがある（例えば特開昭62-264615号公報、特開昭62-145713号公報）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】この第四級アンモニウム塩等を用いた電解液は電気抵抗が低く、かつ熱安定性が優れているが、封口体9の陰極引出し用のリード線5のための貫通孔から電解液が液出ししやすいという傾向がある。そのため、第四級アンモニウム塩等を用いた電解液自体の安定性は高いものの、電解液が液出するために電解コンデンサの静電容量の低下等の電気的特性の悪化を招き、結果として電解コンデンサとしての寿命が短いものになってしまう欠点があった。

【0006】最近の研究によれば、このような電解液の液出しは第四級アンモニウムを用いた電解液の電気化学的作用により起こることが判明している。一般的な電解コンデンサでは、陽極電極箱2に形成された酸化皮膜の損傷等により、直流電圧を印加した際に陽極電極箱2と陰極電極箱3との間で漏れ電流が発生する。このような漏れ電流の発生により陰極側で溶存酸素又は水素イオンの還元反応が起こり、陰極側電極-電解液界面部分の水酸化物イオンの濃度が高くなる。これは陰極電極箱3と陰極引出し用のリード線5の両方で発生しており、特に陰極引出し用のリード線5の近傍での水酸化物イオン濃度の上昇、すなわち塩基性度の上昇が見られる。そして、このような塩基性度の上昇に伴ってリード線5と接触している封口体9の破損が進み、リード線5と封口体9との密着性が損なわれることから、強塩基性の水酸化物溶液が外部に漏れ出しているものと考えられている。

【0007】すなわち、図3(a)中に示すように、電解コンデンサの漏れ電流は、陰極部においては陰極電極箱3に流れる電流 I_1 、と陰極引出し用のリード線5に流れる電流 I_2 、の和となっている。通常は、陰極引出し用のリード線5の自然電位 E_1 の方が陰極電極箱3の自然電位 E_2 よりも貴な電位を示すので、直流負荷状態では陰極側がカソード分極するとき、まず、リード線5に電

3

流が流れて溶存酸素又は水素イオンの還元反応が発生する。そして、このリード線5上での溶存酸素又は水素イオンの還元反応では処理できなくなる電流が陰極電極箔3に流れて陰極電極箔3上での溶存酸素又は水素イオンの還元反応が発生する。そして、陰極電極箔3の活表面積はリード線5の活表面積に比べ大きく、陰極電極箔3の分極抵抗はリード線5の分極抵抗よりも小さくなる。したがって、電解コンデンサの漏れ電流の定格値 I_r となる電位 E_r では、陰極電極箔3に流れる電流 I_r の方が大きいものの、リード線5でも電流 I_r が流れている状態となる。そのため、直流負荷状態では陰極引出し用のリード線5にも電流が流れる状態が続き、リード線5の表面において常に溶存酸素又は水素イオンの還元反応が生じ、生成した塩基性水酸化物イオンが封口精度の悪化を引き起こしている。

【0008】このような電極箔およびリード線の界面における電解液の挙動は、第四級アンモニウム塩を含まない電解液においても同様に起こり得るが、例えば第三級アンモニウム塩を用いた場合は、塩基性塩の生成自体がないか、あるいは生成されたカチオンの揮発性が高いことから液出などの不都合が生じていないものと考えられる。

【0009】また、最近、国際出願、PCT/J P 94/02028に示されるように、四級化環状アミジニウム塩を四級アンモニウム塩あるいは四級ホスホニウム塩にかわって用いることによって、電解液の液出を防止しようとする試みが行われている。この四級化環状アミジニウム塩は、従来の四級アンモニウム塩あるいは四級ホスホニウム塩を用いた場合に比較すると、電解液の液出をかなり抑制することができるが、負荷、無負荷状態の双方において、また実用上十分なレベルではない。

【0010】この発明はこの欠点を改善するもので、四級化環状アミジニウム塩等を用いた電解コンデンサの液出を防止し寿命特性の向上を図ることを目的とする。

【0011】

【課題を解決しようとする手段】この発明は、陽極引出し手段を備えた陽極電極箔と、表面の一部又は全部に絶縁層を形成した陰極引出し手段を備えるとともに表面の一部又は全部に金属窒化物又は金属からなる皮膜を形成した陰極電極箔とを、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子に環状アミジン化合物の四級塩と酸化剤とを含む電解液を含浸して有底筒状の外装ケースに収納したことを特徴としている。

【0012】また、陰極引出し手段の表面の一部又は全部に形成される絶縁層は、酸化アルミニウムからなる陽極酸化皮膜層からなり、陰極電極箔の表面の一部又は全部を被覆する金属窒化物としては、窒化チタン、窒化ジルコニウム、窒化タンタル、窒化ニオブを、金属としてはチタン、ジルコニウム、タンタル、ニオブを例示することができる。また電解液に添加する酸化剤としては、

(3)

特開平11-67600

4

ニトロ化合物を用いることができる。更に、陰極引出し手段は、アルミニウムからなる丸棒部と平板状の接続部とを含むとともに、前記絶縁層が少なくとも丸棒部の表面のほぼ全部を覆っていることを特徴としている。また、陽極引出し手段が、アルミニウムからなる丸棒部と平板状の接続部とを含むとともに、酸化アルミニウムからなる絶縁層が少なくとも丸棒部の表面のほぼ全部を覆っていると、さらに好適である。

【0013】

【発明の実施の形態】アルミニウム電解コンデンサの構造は図1、図2に示すように、従来と同じ構造をとっている。コンデンサ素子1は陽極箔2と、陰極箔3をセパレータ8を介して巻回して形成する。また図2に示すように陽極箔2、陰極箔3には陽極引出し手段及び陰極引出し手段である、リード線4、リード線5がそれぞれ接続されている。これらのリード線4、リード線5は、それぞれの箔と接続する接続部7と接続部7と連続した丸棒部6、及び丸棒部6に溶接された外部接続部8より構成されている。なお、それぞれの箔とリード線はステッチ法や超音波溶接等により機械的に接続されている。

【0014】陽極箔2は、純度99%以上のアルミニウム箔を酸性溶液中で化学的あるいは電気化学的にエッチングして拉面処理した後、ホウ酸アンモニウムあるいはアジピン酸アンモニウム等の水溶液中で化成処理を行い、その表面に陽極酸化皮膜層を形成したものをを用いる。

【0015】また、陰極箔3は、陽極箔2と同様に純度99%以上のアルミニウム箔をエッチングしたものをを用いる。そして、この陰極箔3には表面の一部又は全部に金属窒化物又は金属からなる皮膜を形成している。この金属窒化物としては、窒化チタン、窒化ジルコニウム、窒化タンタル、窒化ニオブ等が、金属としては、チタン、ジルコニウム、タンタル、ニオブ等が挙げられる。さらに、リード線5の表面の一部又は全部に絶縁層を形成している。この絶縁層としては、ホウ酸アンモニウム水溶液、リン酸アンモニウム水溶液あるいはアジピン酸アンモニウム水溶液等による化成処理によって得られる、酸化アルミニウムからなる陽極酸化皮膜等を挙げることができる。さらに、少なくともリード線5の丸棒部6の表面のほぼ全部を覆っていると好適である。また、リード線4が、リード線5と同様な絶縁層を備えているとさらに好適である。

【0016】上記のように構成したコンデンサ素子1に、電解コンデンサの駆動用の電解液を含浸する。電解液としてはアブチロラクトンやエチレングレコールを主溶媒とし、酸の共役塩基をアニオン成分とし、四級化環状アミジニウムをカチオン成分とする塩を溶解し、さらに酸化剤を添加した電解液を用いる。

【0017】アニオン成分となる酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、安息香

5

酸、トルイル酸、エナント酸、マロン酸等を挙げることができる。

【0018】また、カチオン成分となる四級化環状アミジニウムイオンは、N, N, N' -置換アミジン基をもつ環状化合物を四級化したカチオンであり、N, N, N' -置換アミジン基をもつ環状化合物としては、以下の化合物が挙げられる。イミダゾール単環化合物（1-メチルイミダゾール、1-フェニルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1-エチル-2-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1-エチル-2-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1, 2, 4-トリメチルイミダゾール等のイミダゾール同族体、1-メチル-2-オキシメチルイミダゾール、1-メチル-2-オキシエチルイミダゾール等のオキシアルキル誘導体、1-メチル-4(5)-ニトロイミダゾール等のニトロ誘導体、1, 2-ジメチル-5(4)-アミノイミダゾール等のアミノ誘導体等）、ベンゾイミダゾール化合物（1-メチルベンゾイミダゾール、1-メチル-2-ベンゾイミダゾール、1-メチル-5(6)-ニトロベンゾイミダゾール等）、2-イミダゾリン環を有する化合物（1-メチルイミダゾリン、1, 2-ジメチルイミダゾリン、1, 2, 4-トリメチルイミダゾリン、1-メチル-2-フェニルイミダゾリン、1-エチル-2-メチルイミダゾリン、1, 4-ジメチル-2-エチルイミダゾリン、1-メチル-2-エトキシメチルイミダゾリン等）、テトラヒドロピリミジン環を有する化合物（1-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1, 5-ジアザピシクロ[4, 3, 0]ノネン-5等）等である。

【0019】また、酸化剤としては、ニトロ安息香酸類、ニトロアニソール類、ニトロフェノール類、ニトロナフトール類等のニトロ化合物等を用いることができる。

【0020】以上のような電解液を含まれたコンデンサ素子1を、有底筒状のアルミニウムよりなる外装ケース10に収納し、外装ケース10の開口端部に、リード線4, 5を導出する貫通孔を有するブチルゴム製の封口体9を挿入し、さらに外装ケース10の端部を加締めることにより電解コンデンサの封口を行う。

【0021】以上の本発明の電解コンデンサは、液出特性が非常に良好である。この理由は以下のようであると推察される。

【0022】前述のように、第四級アンモニウム塩を含む電解液を用いた電解コンデンサにおいては、陰極引出し用のリード線5の自然電位が陰極電極箔3の自然電位より貴であるため、直流負荷時にはリード線5にカソード電流が集中し、生成した塩基性水酸化物イオンによって封口精度の悪化をもたらすことになる。

【0023】さらに、四級化アミジニウム塩を溶解した

(4)

特開平11-67600

6

電解液の場合は、このような溶存酸素又は水素イオンの還元反応によって生成した水酸化物イオンが四級化アミジニウムと反応して消失するので、液出が防止できると考えられていた。しかしながら、陰極側電極-電解液界面部分のpH値が12以下では、水酸化物イオンと四級化アミジニウムとの反応が完全に進行せず水酸化物イオンが残存することが判明した。したがって、液出は四級アンモニウム塩より改善されるものの、完全には抑制しきれない。

【0024】これに対して本願発明では、陰極電極箔の表面に金属窒化物からなる皮膜を形成するとともに、陰極引出し手段の表面に陽極酸化皮膜層からなる絶縁層を形成している。そのため、図3(b)に示すように、陰極電極箔の自然電位E₁が陰極引出し手段の自然電位E₂よりも貴な電位を示すようになり、陰極電極箔と陰極引出し手段との電位を逆転させることができる。

【0025】すなわち、本願発明において直流が負荷されると、まず最初に陰極電極箔に電流が流れて陰極電極箔上で溶存酸素又は水素イオンの還元反応が発生する。そして、この還元反応に電解液中の酸化剤の還元反応が相俟って、活表面積が陰極引出し手段よりも大きい陰極電極箔の分極抵抗は、陰極引出し手段の分極抵抗よりも著しく小さくなる。そのため電解コンデンサの漏れ電流の定格値I₁となる電位E₁は、従来の電位E₂に比べて著しく貴の方向にシフトする。そして、陰極引出し手段の表面に形成された絶縁層が更に電流I₁を抑制するため、陰極引出し手段の近傍における塩基性水酸化物の生成が殆ど見られなくなり、封口体等への悪影響を低減することができるようになる。

【0026】なお、陰極電極箔に窒化チタン等の金属窒化物を蒸着等の手段により被覆させる技術は従来から提案されている（例えば特開平2-117123号公報、特開平4-81109号公報、特開平4-329620号公報）。しかしながら、これらの提案は、陰極箔側の表面積の拡大を目的としたものであり、本願発明のように陰極電極箔と陰極引出し手段の電位の逆転を目的としたものではない。すなわち、本願発明においては表面積の拡大を意図していないため、陰極電極箔表面の全部に金属窒化物を被覆する必要はない。例えば一方の表面にのみ窒化チタンを被覆し、あるいは一定の割合の面積で窒化チタンを被覆すれば同様の効果が得られることを確認している。また、表面に窒化チタンを被覆した陰極電極箔のみを用いても、図3(b)に示した陰極側のリード線に流れる電流I₁を完全に抑制することはできず、結果として長時間の直流電流の印加により液出してしまいうことも確認している。

【0027】また、無負荷で放置した場合、従来の電解コンデンサにおいては、リード線5と陰極箔の電位が異なるので、リード線5と陰極箔で局部電池が構成されることになる。そして、上記のように、自然浸漬電位E₁

7

の方が陰極箔の自然浸漬電位E₁よりも貴な電位を示すので、リード線5の近傍に溶存酸素又は水素イオンの還元反応が発生し、水酸化物イオンを生成して、封口精度の悪化を引き起こすことになる。

【0028】しかしながら、本発明においては、陰極箔に表面の一部又は全部に金属窒化物又は金属からなる皮膜を形成した電極箔を用いており、陰極箔の自然浸漬電位E₁の方がリード線5の自然浸漬電位E₂よりも貴な電位を示すので、溶存酸素又は水素イオンの還元反応は陰極箔側で生じる。つまり、リード線5の近傍では水酸化物イオンが発生せず、したがって、リード線5と封口ゴムの密着精度が悪化して液出を引き起こすようなことはない。

【0029】さらに、無負荷放置の際に、陽極側の外部接続部と陰極側の外部接続部が接触した場合に、リード線4に陰極箔よりも貴であるアルミニウム等を用いると、陽極側のリード線4と陰極箔で局部電池を構成して、リード線4の近傍で溶存酸素又は水素イオンの還元反応が発生することになる。その結果、陽極側において水酸化物イオンが生成され、封口精度の悪化を引き起こしてしまう。したがって、リード線4は、アルミニウムからなる丸棒部と平板状の接続部とを含むとともに、酸化アルミニウムからなる絶縁層が少なくとも丸棒部の表面のほぼ全部を覆うことによって、陰極箔よりも卑な状態にすることが好ましい。

【0030】以上のような理由によって、本願発明においては、負荷、無負荷ともに、液出が防止されているものと思われる。

【0031】

【実施例】次にこの発明について実施例を示して説明する。電解コンデンサの構造は従来と同じ構造をとっているので、図1、図2を参照して説明する。コンデンサ素子1は陽極電極箔2と陰極電極箔3をセパレータ11を介して巻回して形成する。また図2に示すように陽極電極箔2、陰極電極箔3には陽極引出し用のリード線4、陰極引出し用のリード線5がそれぞれ接続されている。

【0032】これらのリード線4、5は、電極箔に当接する接続部7とこの接続部7と一体に形成した丸棒部6、および丸棒部6の先端に固着した外部接続部8からなる。また、接続部7および丸棒部6は99%のアルミニウム、外部接続部8は銅メッキ鉄鋼線（以下CP線という）からなる。このリード線4、5の、少なくとも丸

(5)

特開平11-67600

8

棒部6の表面には、リン酸アンモニウム水溶液による化成処理により酸化アルミニウムからなる陽極酸化皮膜が形成されている。このリード線4、5は、接続部7においてそれぞれステッチや超音波溶接等の手段により両電極箔2、3に電氣的に接続されている。

【0033】陽極電極箔2は、純度99.9%のアルミニウム箔を酸性溶液中で化学的あるいは電気化学的にエッチングして片面処理した後、アジピン酸アンモニウムの水溶液中で化成処理を行い、その表面に陽極酸化皮膜層を形成したものを用いる。

【0034】また、陰極電極箔3は、陽極電極箔2と同様に純度99.9%のアルミニウム箔をエッチングしたものをを用いる。そして、この陰極電極箔3の表面の全部に窒化チタン、又は窒化ジルコニウムを蒸着法により被覆している。なお、この実施例において窒化チタン等の金属窒化物からなる皮膜層は、陰極電極箔3の全面に被覆しているが、必要に応じて陰極電極箔3の一部、例えば陰極電極箔3の一面のみに金属窒化物を被覆してもよい。

【0035】上記のように構成したコンデンサ素子1に、電解コンデンサの駆動用の電解液を含浸する。電解液としてはγ-ブチロラクトン（75部）を溶媒とし、溶質としてフタル酸モノ1,2,4-トリメチルイミダゾリン（メチル）四級化塩（25部）を溶解し、酸化剤を1部添加したものをを用いた。

【0036】以上のような電解液を含浸したコンデンサ素子1を、有底筒状のアルミニウムよりなる外装ケース10に収納し、外装ケース10の開口部に封口体9を装着するとともに、外装ケース10の端部に絞り加工を施して外装ケース10を密封する。封口体9は、例えばブチルゴム等の弾性ゴムからなり、リード線4、5をそれぞれ導出する貫通孔を備えている。

【0037】以上のように構成した電解コンデンサと、比較例及び、従来例の電解コンデンサとを比較した。条件は、105℃で2000時間、定格電圧を35V負荷し、その後の電解液の液出の有無について判定を行った。その結果を（表1）に示す。また、105℃で2000時間放置し、同様に電解液の液出の有無について判定を行った。その結果を（表2）に示す。

【0038】

【表1】

(6)

特開平11-67600

9

10

	陰極箔	金属窒化物厚 (μm)	リード線 化成処理	酸化剤	液出
実施例1	TiN 蒸着	0.04~0.5	あり	メタニトロフェノール	0/25
実施例2	ZrN 蒸着	0.04~0.5	あり	パラニトロフェノール	0/25
比較例1	TiN 蒸着	0.04~0.5	あり	なし	1/25
比較例2	TiN 蒸着	0.04~0.5	なし	パラニトロフェノール	1/25
比較例3	TiN 蒸着	0.04~0.5	なし	なし	3/25
比較例4	99.9%Al	—	あり	パラニトロフェノール	7/25
比較例5	99.9%Al	—	あり	なし	7/25
比較例6	99.9%Al	—	なし	パラニトロフェノール	7/25
従来例1	99.9%Al	—	なし	なし	10/25

【0039】

* * 【表2】

	陰極箔	金属窒化物厚 (μm)	リード線 化成処理	酸化剤	液出
実施例1	TiN 蒸着	0.04~0.5	あり	メタニトロフェノール	0/25
実施例2	ZrN 蒸着	0.04~0.5	あり	パラニトロフェノール	0/25
比較例1	TiN 蒸着	0.04~0.5	あり	なし	1/25
比較例2	TiN 蒸着	0.04~0.5	なし	パラニトロフェノール	1/25
比較例3	TiN 蒸着	0.04~0.5	なし	なし	2/25
比較例4	99.9%Al	—	あり	パラニトロフェノール	6/25
比較例5	99.9%Al	—	あり	なし	6/25
比較例6	99.9%Al	—	なし	パラニトロフェノール	6/25
従来例1	99.9%Al	—	なし	なし	8/25

【0040】(表1)、(表2)から明らかなように、
負荷、無負荷の両方において、電解液の溶質として環状
アミジンの四級塩を用いた場合、陰極電極箔に金属窒化
物からなる皮膜を形成した比較例3にみられるように、
ある程度液出は抑制できるものの、完全に抑制すること

50

は困難である。また、電解液にニトロ化合物等の酸化剤
をに添加した比較例6においても液出を防ぐことはでき
ないし、陰極電極の引出し手段である陰極側のリード線
の丸棒部に例えば酸化アルミニウムからなる陽極酸化皮
膜等の絶縁層を形成した比較例5においても、液出は防

(7)

特開平11-67600

11

げない。さらに、以上の、陰極電極箔に金属窒化物皮膜を形成すること、電解液に酸化剤を添加すること、リード線の丸棒部に絶縁層を形成することの三つの要素のうち、二つの要素を組み合わせた比較例1、2、4においても、液出を完全に防止することはできない。本願に挙げた3つの要素を全て組み合わせた実施例1、2において、完全に液出を防止することができる。

【0041】次に、この発明の別の実施例について説明する。コンデンサの構造、製法は上記実施例と同様であり、リード線の丸棒部にはりん酸アンモニウム中で化成処理を施した。電解液として、γ-ブチロラクトン（75部）を溶媒とし、溶質としてフタル酸モノ1、2、4*

12

* トリメチルイミダゾリン（メチル）四級化塩以外の環状アミジン化合物の四級塩（25部）を溶解し、酸化剤としてパラニトロフェノールを1部添加したものを用いた。条件は、105℃で2000時間、定格電圧を35V負荷し、その後の電解液の液出の有無について判定を行った。その結果を（表3）に示す。また、105℃で2000時間放置し、同様に電解液の液出の有無について判定を行った。その結果を（表4）に示す。試験はそれぞれ密閉状態で行った。

10 【0042】

【表3】

	溶質	陰極箔	液出
実施例3	フタル酸モノ（1-エチル-2-メチルイミダゾリン）メチル四級化塩	TiN 蒸着	0/50
実施例4	フタル酸モノ（1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5）メチル四級化塩	TiN 蒸着	0/50
実施例5	フタル酸モノ（1,2-ジメチルイミダゾール）メチル四級化塩	TiN 蒸着	0/50
比較例7	フタル酸モノ（1-エチル-2-メチルイミダゾリン）メチル四級化塩	99.9%AL	5/50
比較例8	フタル酸モノ（1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5）メチル四級化塩	99.9%AL	9/50
比較例9	フタル酸モノ（1,2-ジメチルイミダゾール）メチル四級化塩	99.9%AL	13/50

【0043】

【表4】

(8)

特開平11-67600

13

14

	溶質	陰極箔	液出
実施例3	フタル酸モノ (1-エチル-2-メチルイミダゾリン) メチル四級化塩	TiN 蒸着	0/50
実施例4	フタル酸モノ (1,5-ジアザビシクロ [4,3,0] ノネン-5) メチル四級化塩	TiN 蒸着	0/50
実施例5	フタル酸モノ (1,2-ジメチルイミダゾール) メチル四級化塩	TiN 蒸着	0/50
比較例7	フタル酸モノ (1-エチル-2-メチルイミダゾリン) メチル四級化塩	99.9%AL	5/50
比較例8	フタル酸モノ (1,5-ジアザビシクロ [4,3,0] ノネン-5) メチル四級化塩	99.9%AL	8/50
比較例9	フタル酸モノ (1,2-ジメチルイミダゾール) メチル四級化塩	99.9%AL	12/50

【0044】(表3)、(表4)から明らかなように、負荷、無負荷とも、本願発明において、フタル酸モノ1、2、4-トリメチルイミダゾリン(メチル)四級化塩以外の環状アミジン化合物の四級塩を用いた実施例3～5においても、液出は完全に抑制されている。

【0045】

【発明の効果】この発明によれば、陰極電極箔の表面に金属窒化物又は金属からなる皮膜を形成するとともに、陰極引出し手段の表面に陽極酸化皮膜層からなる絶縁層を形成しているため、陰極電極箔と陰極引出し手段との電位を逆転させることができる。そして、電解液中の酸化剤の還元作用によって陰極電極箔の電位をさらに優位にすることができる。さらに、陽極引出し手段の表面に陽極酸化皮膜からなる絶縁層を形成して、陰極箔の電位を優位にすることができる。したがって、負荷、無負荷の双方において、環状アミジン化合物の四級塩を電解液の溶質に用いた電解コンデンサでの陰極電極引出し手段もしくは、陽極電極引出し手段からの液出を防止することができ、電解液の減少に伴う静電容量の低下が防止され、電解コンデンサの長寿命化、高信頼性化を図ること

ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】電解コンデンサの構造を示す内部断面図である。

【図2】コンデンサ素子の構造を示す分解斜視図である。

【図3】電解コンデンサの陰極部でのカソード分極抵抗を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 コンデンサ素子
- 2 陽極電極箔
- 3 陰極電極箔
- 4 陽極引出し用のリード線
- 5 陰極引出し用のリード線
- 6 丸棒部
- 7 接続部
- 8 外部接続部
- 9 封口体
- 10 外装ケース
- 11 セパレータ

